

© 1990 г. Е. А. Свиридова, А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников

## О СВЯЗИ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТА СО СТРУКТУРОЙ ТВЕРДОГО ПОЛИМЕРА: МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕРАСИЛОКСАНОМ

Изучена кинетика поглощения кислорода ПЭНП, содержащего октаметилциклотрасилюксан в отсутствие и в присутствии фенил- $\beta$ -нафтиламина, и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола при 80°. Установлено, что октаметилциклотрасилюксан в концентрации 0,5% снижает скорость поглощения кислорода. Наблюдается экстремальная зависимость растворимости антиоксидантов и концентрации *транс*-конформеров в аморфных участках ПЭНП от содержания октаметилциклотрасилюксана в полимере.

Скорости отдельных стадий реакции окисления полимера зависят от характера взаимного расположения его макромолекул и их подвижности. Поэтому низкомолекулярные вещества, влияющие на структуру полимерного вещества и подвижность его молекул, должны влиять на скорость окисления этого вещества даже тогда, когда эти вещества из-за низкой реакционной способности не принимают прямого участия в реакции окисления.

Так, в работе [1] показано, что фенилбензоат, не влияющий на скорость окисления ПА-12 в отсутствие антиоксидантов, в присутствии небольших количеств 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенола) удлиняет период индукции окисления полимера, а в области более высоких концентраций антиоксиданта сокращает его. В другой работе [2] также отмечена сложная зависимость влияния «инертного» вещества – гептадекана на период индукции окисления ПП в присутствии антиоксиданта госсипола. Этот же углеводород влиял на структуру полимера, что проявлялось в изменении растворимости антиоксидантов в полимере.

В настоящей работе исследовали влияние относительно инертного вещества октаметилциклотрасилюксана (ОМТС) на неингибиранное и ингибиранное окисление твердого ПЭ.

В работе использовали ПЭНП марки 153-003,  $M_w=80\,000$ . Полимер очищали от примесей кипячением в 6%-ном растворе щавелевой кислоты в 50%-ном водном спирте с последующей промывкой дистиллированной водой и спиртом. ОМТС представлял собой бесцветную жидкость,  $T_{пл}=14^{\circ}$ . Антиоксиданты – фенил- $\beta$ -нафтиламин (ФНА) и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (ТБФ) очищали перекристаллизацией из спирта и гептана. Добавки вносили в порошкообразный полимер в виде растворов в спирте с последующей сушкой на воздухе. Образцы в виде пленок толщиной 70 мкм готовили прессованием в атмосфере азота при 150° и давлении 1 МПа с быстрым охлаждением водой; пленки отжигали при 100° в атмосфере азота в течение 3 ч. Окисление изучали с помощью манометрической установки [3] при 80°, за реакцией следили по изменению давления в системе, при этом летучие продукты окисления удаляли, поглощая твердым КОН.

Существует несколько уровней надмолекулярной структуры полимерного вещества: конформационный, обусловленный существованием различных конформаций макромолекул, топологический, определяемый числом (концентрацией) и характером существующих в нем переплетений полимерных цепей, и морфологический, характеризующийся общей длиной, размером и относительным расположением кристаллических образований в полимере. В настоящей работе нас интересовали первые два уровня.

Мы изучали методом ИК-спектроскопии относительное содержание участков полимера, имеющих *транс*-конформацию в аморфных областях ПЭ. Для оценки топологической структуры использовали представления о том, что низкомолекулярные вещества, растворенные в полимере, содержатся в основной своей массе в зонах нарушения ближнего порядка, возникающих вокруг топологических структур, в результате чего раствор-

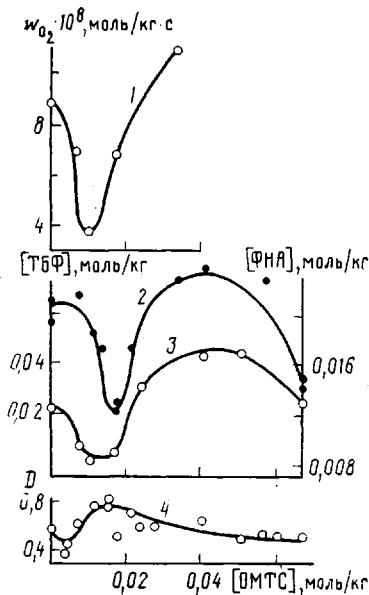


Рис. 1

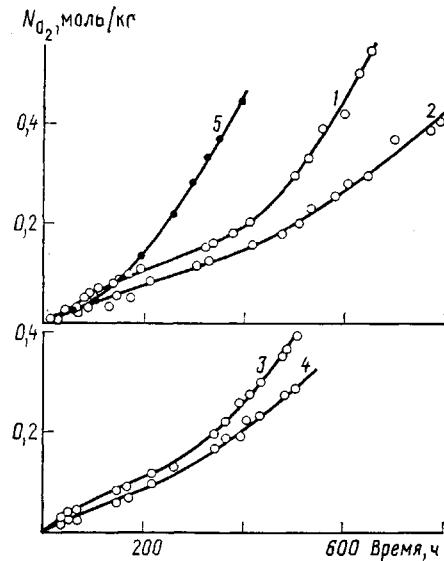


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода в процессе окисления ПЭ при 80° (1), растворимости ТБФ (2) и ФНА (3) в ПЭ при 60° и относительного количества *транс*-изомеров в аморфных участках ПЭ (разность оптических плотностей полос 720 и 730 см<sup>-1</sup>) (4) от концентрации ОМТС в полимере

Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода при окислении ПЭ в присутствии ТБФ (1, 2) и ФНА (3, 4) без ОМТС (1, 3) и с 1,7 · 10<sup>-2</sup> моль/кг ОМТС (2, 4); концентрация антиоксидантов 1,2 · 10<sup>-5</sup> моль/кг. 5 – ПЭ без добавок,  $T=80^\circ$

римость низкомолекулярных веществ определяется концентрацией таких структур.

Изучали растворимость ФНА и ТБФ в образцах с разными концентрациями ОМТС. С этой целью пленки нагревали в парах антиоксидантов при 60° в запаянных ампулах в течение 5 сут, концентрацию растворенного вещества определяли методом УФ-спектрофотометрии.

При изучении влияния ОМТС на морфологию полимера было показано, что такие характеристики, как кристалличность и размеры поликристаллических образований (сферолитов) под влиянием ОМТС не изменяются.

Добавка ОМТС при небольших концентрациях (до 1,7 · 10<sup>-2</sup> моль/кг, или 0,5% по весу) заметно изменяет скорость поглощения кислорода ПЭ в отсутствие антиоксидантов. При этом на кривой зависимости средней скорости, соответствующей поглощению 0,04 молей кислорода на 1 кг полимера, от концентрации ОМТС имеется отчетливый минимум, отвечающий концентрации 1 · 10<sup>-2</sup> моль/кг ОМТС (рис. 1).

Равновесная растворимость антиоксидантов ФНА и ТБФ также сложным образом зависит от концентрации ОМТС (рис. 1): растворимость понижается в области малых концентраций ОМТС, проходит через минимум при концентрации 1,5 · 10<sup>-2</sup> моль/кг, возрастает до концентраций ОМТС 4 · 10<sup>-2</sup> моль/кг и вновь уменьшается при более высоких концентрациях.

Как правило, добавки низкомолекулярного вещества, не влияющие на структуру полимера, понижают растворимость других веществ в этом полимере по механизму «вытеснения» [4, 5]. Этим можно частично объяснить наблюдаемое уменьшение растворимости антиоксидантов под влиянием ОМТС. Увеличение растворимости в интервале концентраций ОМТС (1,5–4) · 10<sup>-2</sup> моль/кг можно объяснить только изменением физического

состояния (топологической структуры) полимерного вещества под влиянием ОМТС. Действительно, приведенная на том же рисунке кривая зависимости содержания упорядоченных *транс*-участков полимерной цепи, содержащих от двух до семи метиленовых звеньев в аморфных областях полимера, от концентрации ОМТС, определенная по ИК-спектрам [6], изменяется антибатно растворимости антиоксидантов.

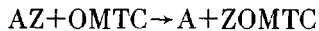
В отсутствие антиоксидантов такое воздействие на полимер, повышающее подвижность сегментов макромолекул, ведет к увеличению скорости квадратичного обрыва цепи (рекомбинации макрорадикалов между собой и с низкомолекулярными радикалами, образующимися в ходе окисления).

Для изучения влияния модифицирующей добавки (ОМТС) на скорость ингибионного окисления твердого ПЭ были выбраны относительно малоэффективные антиоксиданты — ФНА и ТБФ. Это обусловлено необходимостью сокращения времени эксперимента, который проводили при относительно низкой температуре, ниже температуры плавления ПЭ.

Как видно из рис. 2, добавка ОМТС ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг) к ПЭ, содержащему ТБФ или ФНА ( $1,5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг), уменьшает скорость поглощения кислорода как во время медленной стадии окисления (периода индукции), так и на более глубокой стадии, после окончания периода индукции.

При концентрациях ФНА  $5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$  моль/кг скорость поглощения кислорода в ходе периода индукции постепенно возрастает. Последнее свидетельствует о том, что в присутствии ОМТС ускоряются и вредные побочные процессы, приводящие к увеличению скорости поглощения кислорода. В случае ТБФ добавка ОМТС во всем исследованном интервале концентраций ТБФ (до  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/кг) увеличивает период индукции, мало влияя на скорость поглощения кислорода во время периода индукции.

Очевидно для того чтобы антиоксидант мог реагировать с ограниченно подвижными макрорадикалами, молекулы антиоксиданта должны обладать некоторой подвижностью. Повышение эффективности антиоксидантов в присутствии ОМТС можно объяснить повышением реакционной способности последних в результате «вытеснения» его молекул из частиц центров сорбции Z, где они неподвижны



В результате доля подвижных молекул антиоксиданта, способных перемещаться в полимере и реагировать с макрорадикалами, возрастает; в меньшей степени возрастает скорость реакции антиоксиданта с легкими подвижными частицами, какими являются молекулы кислорода.

Такое изменение топологической структуры полимерного вещества должно повлиять на скорости всех стадий реакции окисления, в том числе на передачу и разветвление цепи и, возможно, на выход радикалов из «клетки».

Мы полагаем, что обнаруженное нами явление — повышение эффективности антиоксидантов под влиянием добавок, не принимающих непосредственного участия в самой реакции окисления, а изменяющего структуру полимерного вещества и характер распределения антиоксидантов между элементами этой структуры полимера (физический синергизм), может найти применение на практике.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марынин А. П., Яценко И. В., Аветисян С. Р., Акутин М. С., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 4. С. 159.
2. Марынин А. П., Маметов Е. С., Джалилов А. Т., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 138.
3. Марынин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 635.
4. Марынин А. П., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 6. С. 1409.

5. Колесникова Н. Н., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2691.  
 6. Пахомов П. М., Шерматов В. А., Корсуков В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 132.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
03.05.89

УДК 541(24+64)

© 1990 г. В. Д. Ермакова, А. Г. Кригер, Л. Н. Конкина,  
С. А. Осипов, А. В. Горшков, Э. В. Фрончек, С. Г. Энтелис

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТETРАЗОЛА

Методами гель-проникающей хроматографии и седиментации изучены молекулярно-массовые характеристики образцов поли-2-метил-5-винилтетразола, синтезированных при радикальной гомо- и гетерофазной полимеризации 2-метил-5-винилтетразола. Показано, что в среде ацетона при исходной концентрации мономера до 50 вес.% получается полимер с узким ММР, близким к распределению Шульца.

В литературе имеется немногочисленная информация о молекулярных характеристиках поли-2-метил-5-винилтетразола (**ПМВТ**) [1], относящегося к мало изученному классу полимеров, интенсивно исследуемому в последнее время. В то же время изучение молекулярных характеристик **ПМВТ** представляет интерес для получения дополнительной информации о механизме полимеризации и выборе оптимальных условий его синтеза.

В настоящей работе методами ГПХ и седиментации исследованы молекулярно-массовые характеристики образцов **ПМВТ**, синтезированных при радикальной гомо- и гетерофазной полимеризации 2-метил-5-винилтетразола (**МВТ**).

**МВТ** получали очищали согласно работе [2]. Полимеризацию **МВТ** проводили в растворе хлороформа (гомофазные условия) и в среде ацетона (гетерофазные условия) в запаянных ампулах при остаточном давлении 0,2 Па и в термостатированных сосудах в атмосфере аргона (концентрация мономера 10–70 вес.%,  $[ДАК]=0,03$  моль/л, 313 К). **ДАК** очищали перекристаллизацией из этанола. Растворители очищали по методике [3]. Полимеризацию прерывали при глубине Г около 10% или доводили до  $G=95\text{--}100\%$ . Полимеры выделяли осаждением в изопропиловый спирт при соотношении полимеризат: осадитель = 1 : 10 или упариванием полимеризата в вакууме до постоянного веса при 353 К. Значения характеристической вязкости определяли в ДМФА при 293 К в вискозиметре типа Уббелоде – Рафиковса.

Седиментационный анализ проводили на ультрацентрифуге 3180 (фирмы МОМ) при  $298\pm0,1$  К. Среднегидродинамическую молекулярную массу  $\bar{M}_{s_n}$  рассчитывали из данных скоростной седиментации при скорости вращения ротора 48 000 об/мин. Седиментограммы обрабатывали на ЭВМ «Aspect» по программе, описанной в работе [4]. ГПХ проводили на жидкостном хроматографе SP-8700 при 298 К. Использовали систему из четырех колонок, заполненных  $\mu$ -стирогелем с размером пор  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  Å. В качестве элюента применяли ДМФА, скорость элюирования 1 мл/мин, объем вводимой пробы 400 мкл, концентрация полимера в растворе 0,5 вес.%; элюат анализировали, используя проточный дифференциальный рефрактометр. Калибровку системы осуществляли с помощью узкодисперсных образцов ПС с интервалом  $M=2\cdot10^6\text{--}10^4$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,02\text{--}1,1$  фирмы «Waters», а расчет хроматограмм – на интеграторе SP-4100.

Установление калибровочного соотношения между элюентным объемом растворителя  $V_R$  и ММ полимера  $\ln M=f(V_R)$  проводили с помощью универсальной зависимости Бенуа. Универсальная зависимость, построенная по ПС-стандартам, описывается уравнением

$$\ln([\eta]M)=C_1-C_2V_R=29,60-0,53V_R \quad (1)$$